

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高度に酸化されたクロメン系天然物オキシラペンチンDの全合成研究
Title(English)	
著者(和文)	坂井飛大
Author(English)	Takahiro Sakai
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10907号, 授与年月日:2018年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鈴木 啓介,大森 建,江口 正,豊田 真司,鷹谷 絢
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10907号, Conferred date:2018/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

高度に酸化されたクロメン系天然物オキシラペンチン D の全合成

東京工業大学理工学研究科化学専攻 坂井飛大

オキシラペンチン類は海洋性真菌 *Isaria felina* から単離されたメロテルペノイドであり、高度に酸化されたクロメン骨格を有している。中でもオキシラペンチン D (**1**) は、2,4,10-トリオキサアダマンタンに縮環したテトラヒドロピラン環、エンイン側鎖に加えて 7 つのアキシャル置換基を有するなど、極めて特異な構造が注目される。また、これまで全合成例はなく、絶対立体配置も未決定である。著者は、これらの点に興味をもち、本博士研究にて、その合成研究を行った。

逆合成解析にあたり、母核であるシクロヘキサンヘキサオールが *myo*-イノシトール (**2**) と同じ相対立体配置を持つことに注目し、3 つのシントーン **I**、**II**、**III** へと分割した。トリオキサアダマンタン構造を有するシントーン **II** においてテトラヒドロピラン環に相当する炭素鎖を導入するために、橋頭位アニオンを利用することを考え、その前駆体としてヒドラゾンを経由した。

まず、出発物質 **2** から 7 段階の変換を経て、ヒドラゾン **3** を合成した。この **3** を *n*-BuLi、TMEDA を用いてリチオ化した後、 $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$ および CuI を加え、臭化プレニルと反応させると、目的のプレニル化体 **4** を得ることができた。このとき、C9 位とヒドラゾン部位に配位性官能基を導入することにより、**IV** に示すように目的の C4 位で脱プロトンが選択的に進行し、プレニル化の収率を改善することができた。こうして得た **4** をトリオール **5** へと変換し、立体選択的なエポキシ化によりエポキシアルコール **6** とした後、オキシ環化反応を行うことにより、テトラヒドロピラン環を構築することができた。さらに位置選択的な酸化と、アセチリドの求核付加反応を経て **1** を合成することに成功した。

